







BEST AVAILABLE COPYOriginal document**Production of highly pure copper wiring trace on semiconductor wafer for integrated circuit by applying metal base coat, plating and structurization uses dimensionally-stable insoluble counter-electrode in electroplating**

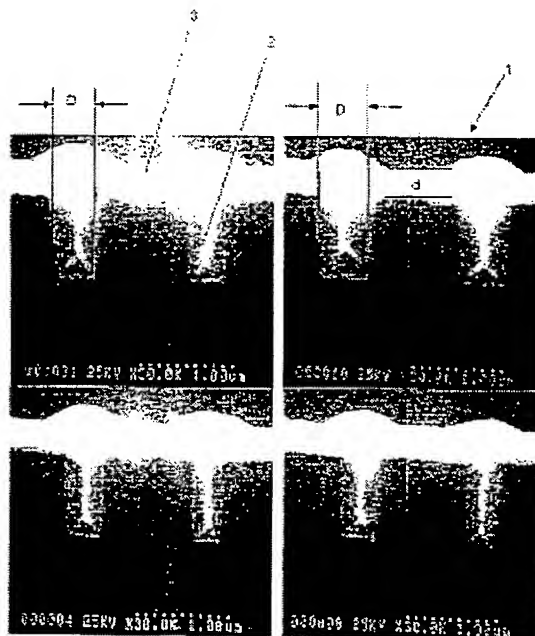
Patent number: DE19915146
 Publication date: 2000-07-06
 Inventor: MEYER HEINRICH (DE); THIES ANDREAS (DE)
 Applicant: ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)
 Classification:
 - international: **H01L21/288; H01L21/768; H01L21/02; H01L21/70;**
 (IPC1-7): H01L21/768; H01L21/3205; H01L23/532
 - european:
 Application number: DE19991015146 19990326
 Priority number(s): DE19991015146 19990326; DE19991003178 19990121

Also published as:

 WO0044042 (A1)
 EP1153430 (A1)
 US6793795 (B1)
 CA2359473 (A1)
 EP1153430 (B1)
 CN1137511C (C)

less <<[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)**Abstract of DE19915146**

Highly pure copper (Cu) wiring traces are produced on semiconductor wafers with trenches, especially with a high aspect ratio, in integrated circuit production, by providing a metal base coat, electroplating and structurization, using a dimensionally stable counter-electrode that is insoluble in the plating bath in a bath containing Cu ion source, additive to regulate the physical-mechanical properties and iron(II) and/or iron(III) compound(s). Production of highly pure copper (Cu) wiring traces on semiconductor wafer substrates with trenches, especially with a high aspect ratio, in integrated circuit production, comprises (a) coating the entire surface with a metal base layer to produce conductivity high enough for electroplating; (b) using a dimensionally stable counter-electrode that is insoluble in the bath in electroplating the entire surface with Cu of uniform thickness in a plating bath containing source(s) of copper ions, additive(s) to regulate the physical-mechanical properties of the Cu layer and iron(II)



and/or iron(III) compound(s); and

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Description of **DE19915146**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum galvanischen Bilden von Leiterstrukturen aus hochreinem Kupfer, beispielsweise von Leiterbahnen, Durchgangslöchern, Verbindungskontaktierungen und Anschlussplätzen, auf mit Vertiefungen versehenen Oberflächen von Halbleitersubstraten (Wafern) bei Herstellung von integrierten Schaltungen, insbesondere in Fällen, in denen die Vertiefungen ein hohes Aspektverhältnis aufweisen.

Zur Herstellung integrierter Schaltungen wird die sogenannte Silizium-Planartechnik eingesetzt, bei der Epitaxie- und Dotierungsverfahren angewendet werden. Hierzu werden einkristalline Siliziumscheiben, sogenannte Wafer, mit physikalischen Methoden bearbeitet, um im Mikrometer- und seit einiger Zeit auch im Sub-Mikrometerbereich (derzeit 0,25 μm) unterschiedlich leitfähige Bereiche auf der Siliziumoberfläche zu bilden.

Der Herstellungsprozess lässt sich in drei Etappen unterteilen:

- a) Herstellung von Transistoren und deren gegenseitige Isolation; dieser Prozess wird auch FEOL (Front End of Line) bezeichnet ("Technologie hochintegrierter Schaltungen", D. Widmann, H. Mader, H. Friedrich, 2. Auflage, Springer-Verlag, 1996; "VLSI-Electronic Microstructure Science", Norman G. Einspruch, Editor, insbes. Vol. 19 "Advanced CMOS Technology", J. M. Pimbley, M. Ghezzi, H. G. Parks, D. M. Brown, Academic Press, New York, 1989);
- b) Kontaktierung und Verbindung der einzelnen mono- und polykristallinen Siliziumbereiche des FOEL Teils gemäß der gewünschten integrierten Schaltung;
- c) Passivierung bzw. Schutz gegen mechanische Beschädigung oder gegen das Eindringen von Fremdstoffen.

Die Transistoren werden in der zweiten Etappe in der Regel durch Mehrlagenmetallisierung kontaktiert und miteinander verbunden, wobei zur Isolation der hierfür gebildeten Leiterzüge üblicherweise das dielektrische Siliziumdioxid verwendet wird.

Zur Herstellung der Leiterbahnen, der Verbindungskontaktierungslöcher und der Anschlussplätze wird seit langem eine im allgemeinen 1 μm dicke Aluminiumschicht mit physikalischen Methoden, beispielsweise einem Aufdampf- (Elektronenstrahlverdampfungs-) oder einem Sputterverfahren, aufgebracht. Diese wird durch geeignete Ätzverfahren unter Verwendung eines Photoresists nachträglich strukturiert.

Aluminium wird in der älteren Literatur als günstigste Alternative der verfügbaren Materialien zur Herstellung der Leiterbahnen, Verbindungskontaktierungen und Anschlussplätze beschrieben. Beispielsweise werden Anforderungen an diese Schicht in "Integrierte Bipolarschaltungen" von H.-M. Rein und R. Ranfft, Springer-Verlag, Berlin, 1980 angegeben. Die dort genannten Probleme werden durch bestimmte Verfahrensoptimierungen zwar minimiert, können jedoch nicht völlig vermieden werden.

In jüngerer Zeit ist es gelungen, Aluminium durch galvanisch abgeschiedenes Kupfer zu ersetzen (IEEE

Spektrum, January 1998, Linda Geppert, "Solid State", Seiten 23 bis 28). Insbesondere wegen der höheren elektrischen Leitfähigkeit, höheren Wärmebeständigkeit sowie Diffusions- und Migrationsfestigkeit hat sich Kupfer als Alternative zu Aluminium als bevorzugtes Material herausgestellt. Hierzu wird die sogenannte "Damaszene"-Technik angewendet (IEEE-Spektrum, January 1998, Linda Geppert, "Solid State", Seiten 23 bis 28 und P. C. Andricacos et al. in IBM J. Res. Developm., Vol. 42, Seiten 567 bis 574). Zunächst wird dazu eine Dielektrikumschicht auf das Halbleitersubstrat aufgebracht. Die erforderlichen Löcher (vias) und Gräben (trenches) werden zur Aufnahme der gewünschten Leiterstrukturen geätzt, üblicherweise mit einem Trockenätzverfahren. Nach dem Aufbringen einer Diffusionsbarriere (meist Titanitrid, Tantal oder Tantalnitrid) und einer Leitschicht (meist gesputtertes Kupfer) werden die Vertiefungen, d. h. die Löcher und Gräben, galvanisch mit dem sogenannten trench-filling-Prozess aufgefüllt. Da das Kupfer dabei ganzflächig abgeschieden wird, muss der Überschuss an den unerwünschten Stellen nachträglich wieder entfernt werden. Dies geschieht mit dem sogenannten CMP- Prozess (Chemisch-mechanisches Polieren). Durch Wiederholung des Prozesses, d. h. mehrmalig Aufbringen des Dielektrikums (beispielsweise von Siliziumdioxid) und Bilden der Vertiefungen durch Ätzen, lassen sich Mehrlagenschaltungen herstellen.

Ein derartiges Verfahren zum Herstellen von durch galvanotechnische Metallisierung abgeschiedenen metallischen Strukturen ist auch in WO 98/27585 A1 beschrieben, wonach auf die Isolatorschichten zunächst eine metallische Grundsicht und auf diese eine Kupferschicht durch elektrolytische Abscheidung aufgebracht wird. Die Kupferschicht wird aus einem Kupferbad abgeschieden, das Additiv enthält, die derartigen Bädern üblicherweise zur Bildung glänzender, ebener Schichten mit geringer innerer Spannung zugegeben werden.

Aus DE 196 53 681 A1 ist ferner ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Kupferschichten : gleichmässiger Schichtdicke und guten optischen und metallphysikalischen Eigenschaften bei der Herstellung von Leiterplatten beschrieben. Es wird ein Kupferbad eingesetzt, das Kupferionen, die elektrische Leitfähigkeit des Abscheidebades erhöhende Verbindungen, beispielsweise Schwefelsäure, sowie Additivverbindungen zur Beeinflussung der metallphysikalischen Eigenschaften der Kupferschichten sowie zusätzlich Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems, beispielsweise Verbindungen von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen enthält. Bei der elektrolytischen Abscheidung werden Anoden verwendet, die sich beim Abscheideprozess auflösen.

Nachfolgend sind die technischen Anforderungen an den galvanischen Kupferabscheidungsprozess wiedergegeben:

- a) Konstante Schichtdicke über die gesamte Waferoberfläche (Planarität); je geringer die Abweichungen von der Sollschichtdicke sind, desto einfacher ist der nachfolgende CMP-Prozess;
- b) Zuverlässiges trench-filling auch sehr tiefer Gräben mit hohem Aspektverhältnis; in der Zukunft werden Aspektverhältnisse von 1 : 10 erwartet;
- c) Höchstmögliche elektrische Leitfähigkeit und damit zwangsläufig höchste Reinheit des abgeschiedenen Kupfers; beispielsweise wird gefordert, dass die Summe aller Verunreinigungen in der Kupferschicht weniger als 100 ppm (DELTA 0,01 Gew.-%) beträgt.

Es hat sich herausgestellt, dass diese Technik zur Herstellung der Leiterbahnen, Verbindungskontaktierungen und Anschlussplätze gegenüber dem bisher verwendeten Aluminium Vorteile bietet. Allerdings zeigen sich nunmehr auch Nachteile bei Anwendung der galvanotechnischen Verfahren nach dem Stand der Technik, die zu einer Verringerung der Ausbeute oder zumindest zu hohen Kosten bei der Herstellung führen:

- a) Bei Verwendung von löslichen Anoden tritt der Nachteil auf, dass sich die Geometrie der Anoden während des Abscheideprozesses langsam ändert, da sich die Anoden beim Abscheideprozess auflösen, dass keine Dimensionsstabilität und damit auch keine konstante Feldlinienverteilung zwischen den Anoden und den Wafern erreicht werden kann. Um diesem Problem zumindest teilweise zu begegnen, werden z. B. inerte Behälter für stückiges Anodengut eingesetzt, so dass sich die Abmessungen der Anoden während des Abscheideprozesses nicht zu sehr verändern und aufgelöste Anoden relativ leicht wieder ersetzt werden können. Während der Ergänzung dieser sogenannten Anodenkörbe mit frischem Anodenmaterial muss der Abscheideprozess jedoch stillgelegt werden, so dass bei einer erneuten Inbetriebnahme des Prozesses wegen der damit einhergehenden Veränderungen des Bades zunächst nur Problemfelder bearbeitet werden können, um wieder konstante stationäre Verhältnisse des Prozesses zu erreichen. Ausserdem führt jeder Anodenwechsel zu einer Kontamination des Bades durch Ablösen von Verunreinigungen von den Anoden (Anodenschlamm). Auch von daher ist eine längere Einarbeitungszeit nach dem Anoden-Nachfüllen erforderlich.
- b) Ausserdem verarmt im Bad gelöstes Kupfer während der Kupferabscheidung. Werden daraufhin Kupfersalze im Bad ergänzt, so führt dies zu einem schwankenden Kupfergehalt in der Lösung. Um dies wiederum konstant zu halten, muss ein erheblicher regelungstechnischer Aufwand getrieben werden.
- c) Ferner besteht bei Verwendung unlöslicher Anoden die Gefahr, dass an den Anoden Gase entwickelt werden. Diese Gase lösen sich beim Abscheideprozess von den üblicherweise horizontal gehaltenen Anoden ab und steigen in der Abscheidelösung nach oben. Dort treffen sie auf die ebenfalls üblicherweise horizontal gehaltenen und der Anode gegenüberliegenden Wafer und lagern sich an deren unterer Oberfläche ab. Die Stellen auf der Waferoberfläche, an denen sich die Gasblasen anlagern, werden gegen das homogene elektrische Feld im Bad abgeschirmt, so dass dort keine Kupferabscheidung stattfinden kann. Die derart gestörten Bereiche können zum Ausschuss des Wafers oder zumindest von Teilen des Wafers führen.
- d) Ausserdem werden unlösliche Anoden bei der Anwendung von Pulstechniken zerstört, indem die Edelmetallbeschichtungen aufgelöst werden.
- e) Ferner dürfen sich in den mit Kupfer gefüllten Vertiefungen keine Phasengrenzen durch eine vom Boden der Vertiefungen und/oder den Seitenflächen her wachsende Kupferschicht oder sogar Hohlräume im Kupfer bilden. Derartiges ist beispielsweise von P. C. Andricacos et al., *ibid* beschrieben worden. Eine Verbesserung wurde dort durch Zugabe von Zusätzen zum Abscheidebad erreicht, die zur Verbesserung der Schichteigenschaften dienen.
- f) Ein weiterer wesentlicher Nachteil besteht darin, dass die aufgebrachte Kupferschicht sehr eben sein muss. Da die Kupferschicht sowohl in den Vertiefungen als auch auf den erhabenen Stellen des Wafers gebildet wird, entsteht eine sehr ungleichmässig dicke Kupferschicht. Beim Einsatz der Damaszene-Technik wird die Oberfläche mit dem CMP-Verfahren geglättet. Dabei kann die erhöhte Poliertrate (dishing) über den Strukturen (trenches und vias) von Nachteil sein. In der Veröffentlichung von P. C. Andricacos et al., *ibid* ist als bestes Ergebnis eine Kupferschicht gezeigt, bei der über den Vertiefungen noch eine leichte Einkerbung vorliegt. Auch diese führt beim Polieren zu Problemen.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und insbesondere die bei Verwendung der günstigeren unlöslichen Anoden erhaltene erhöhte Kontamination der Kupferüberzüge zu minimieren. Ausserdem soll vermieden werden, dass sich beim Bilden der Kupferstrukturen in Vertiefungen mit einem grossen Aspektverhältnis Elektrolyteinschlüsse der Kupferstruktur bilden. Darüber hinaus sollen die Probleme, die sich durch die Ergänzung der Kupfersalze in der Abscheidelösung ergeben, gelöst werden. Sehr wichtig ist auch die Vermeidung des dishing-Problems.

Gelöst werden diese Probleme durch das Verfahren nach Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemässe Verfahren zum galvanischen Bilden von Leiterstrukturen aus hochreinem Kupfer auf den Halbleitersubstraten (Wafern) bei der Herstellung von integrierten Schaltungen umfasst folgend wesentliche Verfahrensschritte:

- a) Füllen der an den Oberflächen der Wafer liegenden Vertiefungen mit einer vorzugsweise 0,02 μm bis 0,3 μm dicken, ganzflächigen Grundmetallschicht zur Herstellung ausreichender Leitfähigkeit (platinbase), wobei vorzugsweise ein physikalisches Metallabscheidungsverfahren und/oder ein CVD-Verfahren und/oder ein PECVD-Verfahren eingesetzt wird;
- b) ganzflächiges Abscheiden von Kupferschichten mit gleichmässiger Schichtdicke auf der Grundmetallschicht mit einem galvanischen Metallabscheidungsverfahren in einem Kupferabscheidebad, wobei das Kupferabscheidebad mindestens eine Kupferionenquelle, mindestens eine Additivverbindung zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Kupferschichten sowie Fe(II)- und/oder Fe(III)-Verbindungen enthält und wobei zwischen den Wafern und dimensionsstabilen, in dem Bad unlöslichen und mit diesem in Kontakt gebrachten Gegenelektroden eine elektrische Spannung angelegt wird, so dass zwischen den Wafern und den Gegenelektroden ein elektrischer Strom fliesst, und wobei die elektrische Spannung und der fliessende Strom entweder konstant sind oder in Form von uni- oder bipolaren Pulsen zeitlich verändert werden;
- c) Strukturieren der Kupferschicht, vorzugsweise durch ein CMP-Verfahren.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren ist es möglich, die Nachteile der verschiedenen bekannten Verfahrensvarianten zur Herstellung von integrierten Schaltungen erstmalig zu vermeiden.

Es wurde überraschend gefunden, dass durch Zusatz von Fe(II)/Fe(III)-Verbindungen nicht nur - wie in DE 195 45 231 A1 für die Anwendung in der Leiterplattentechnik beschrieben - die vorgenannten Nachteile (a) bis (d) behoben werden können, sondern dass gegen jede Erwartung auch die Reinheit der Kupferschichten ausgezeichnet ist und dass vor allem kein Eisen in das Kupfer eingebaut wird ein Phänomen, für das es bislang keine plausible wissenschaftliche Erklärung gibt, so dass das abgeschiedene Kupfer alle Spezifikationen erfüllt, insbesondere auch die Forderung nach gutem trench-filling. Besonders überraschend war die Beobachtung, dass sich sogar eine etwas dickere Metallschicht über den Vertiefungen bildete als über den erhabenen Strukturen, so dass der nachteilige Effekt des "dishing" kompensiert wird.

Die Vorteile im einzelnen

- a) Entgegen aller Erwartung hat sich herausgestellt, dass sich der Kontaminationsgrad der erzeugten Kupferstrukturen bei Verwendung von dimensionsstabilen, unlöslichen Anoden deutlich absenken lässt, obwohl dem Abscheidebad weitere Bestandteile, nämlich Eisensalze, zugegeben werden. Typischerweise enthält das Kupfer nur höchstens 10 ppm Eisen. Das gefundene Ergebnis steht in Widerspruch zu der Erwartung, dass durch Zugabe weiterer Stoffe zum Abscheidebad üblicherweise auch stärker kontaminierte Überzüge erhalten werden. Daher hat bislang die Forderung bestanden, möglichst reine Chemikalien für die Herstellung von integrierten Schaltungen zu verwenden. Im allgemeinen wird nämlich davon ausgegangen, dass ausschliesslich höchstreine Chemikalien bei der Herstellung von integrierten Schaltungen eingesetzt werden dürfen, um Kontaminationen des höchstempfindlichen Silizium zu

vermeiden. Diese Anforderung beruht darauf, dass der Kontaminationsgrad der elektrischen Bereiche in einer integrierten Schaltung umso grösser ist, je grösser der Kontaminationsgrad der für die Herstellung der Schaltung verwendeten Chemikalien ist. Eine Kontamination der elektrischen Bereiche im Silizium auf jeden Fall zu vermeiden, da selbst bei geringster Verunreinigung dieser Bereiche nachteilige Folgen und wahrscheinlich sogar ein Totalausfall der Schaltung zu befürchten sind.

Verglichen mit Herstelltechniken für integrierte Schaltungen werden in der Leiterplattentechnik nicht annähernd so hohe Anforderungen an die Reinheit der Kupferschicht gestellt. Daher konnte der Einsatz von Eisensalzen in jenem Fall problemlos hingenommen werden.

Darüber hinaus ist bekannt, dass sich Eisen üblicherweise aus galvanotechnischen Bädern zum Abscheiden von Kupferlegierungen, die Eisen enthalten, als Legierungsmetall mit abscheidet. Beispielsweise ist in "Electrodeposition of high Ms cobalt-iron-copper alloys for recording heads", J. W. Chang, P. C.

Andricacos, B. Petek, L. T. Romankiw, Proc. - Electrochem. Soc. (1992), 92-10 (Proc. Int. Symp. Magr Mater. Processes, Devices, 2nd, 1991), Seiten 275 bis 287 für die Abscheidung einer Kupfer und Eisen enthaltenden Legierung beschrieben, dass ein Gehalt von Eisen im Abscheidebad ($15 \text{ g/l, FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) der im wesentlichen dem Eisengehalt im erfindungsgemässen Kupferabscheidebad entspricht, zu einem erheblichen Eisengehalt in der Legierung führt. Auch in anderen Veröffentlichungen wird auf die galvanische Abscheidung von Eisen enthaltenden Legierungen hingewiesen, beispielsweise in "pH-changes at the cathode during electrolysis of nickel, iron, and copper and their alloys and a simple technique for measuring pH changes at electrodes", L. T. Romankiw, Proc. - Electrochem. Soc. (1987), 17 (Proc. Symp. Electrodeposition Technol., Theory Pract.), 301-25.

b) Ferner wird eine sehr gleichmässige Kupferschichtdicke an allen Stellen des Wafers erreicht.

Vertiefungen mit üblicherweise sehr geringer Breite bzw. einem sehr geringen Durchmesser werden sehr schnell vollständig mit Metall gefüllt. Über derartigen Vertiefungen wird sogar eine etwas grössere Dicke des Metalls erreicht als über den erhabenen Strukturen. Daher ist der Aufwand beim nachfolgenden Polieren mit dem CMP-Verfahren nicht sehr gross. Die Vertiefungen haben im allgemeinen eine Breite bzw. einen Durchmesser von $0,15 \text{ } \mu\text{m}$ bis $0,5 \text{ } \mu\text{m}$. Deren Tiefe beträgt üblicherweise etwa $1 \text{ } \mu\text{m}$. Die durch Herstellung nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Kupferschichten sind bei Vertiefungen mit grösseren lateralen Abmessungen im Gegensatz zu den bekannten Verfahren an den Eintrittskanten zu den zu metallisierenden Vertiefungen ebenso dick wie an den Seitenwänden und am Boden der Vertiefungen. Die Kupferschicht folgt weitgehend der Oberflächenkontur der Waferoberfläche. Dadurch wird der Nachteil vermieden, dass der Querschnitt der Vertiefungen am oberen Rand bereits vollständig mit Kupfer gefüllt wird, während sich im unteren Bereich der Vertiefungen noch Abscheidelösung befindet. Die mit einem derartigen Einschluss von Elektrolyt einhergehenden Problem beispielsweise explosionsartiges Entweichen der eingeschlossenen Flüssigkeit beim Erwärmen der Schaltung, Diffusion von Verunreinigungen durch das Kupfer, werden dadurch vollständig vermieden. Es wird eine gleichmässig mit Kupfer ausgefüllte Metallstruktur erhalten, die die üblichen Anforderungen erfüllt, die bei der Herstellung von integrierten Schaltungen bestehen.

c) Des weiteren können die Nachteile, die sich durch den Einsatz von löslichen (Kupfer-)anoden ergeben vermieden werden. Insbesondere wird eine reproduzierbare Feldlinienverteilung innerhalb des Abscheidebades erreicht. Dagegen ändert sich die Geometrie löslicher Anoden durch die Auflösung ständig, so dass zumindest im äusseren Bereich der den Anoden gegenüberliegenden Wafer keine zeitstabile Feldlinienverteilung erhalten werden kann. Durch Einsatz der dimensionsstabilen Anoden ist daher nunmehr möglich, auch grössere Wafer herzustellen als bisher.

Die bei der Ergänzung von verbrauchtem Anodenmaterial auftretenden Probleme (Kontamination des Bades durch Anodenschlamm und durch andere Verunreinigungen, Betriebsunterbrechungen durch Abschalten des Bades und erneutes Anfahren und Einfahren des Bades) können beim Einsatz unlöslicher Anoden ebenfalls vermieden werden.

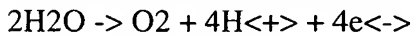
d) Überraschend ist auch, dass mit dem erfindungsgemässen Verfahren problemlos Vertiefungen mit sehr hohen Aspektverhältnissen mit Kupfer gefüllt werden können, ohne dass sich Gas- oder Flüssigkeitseinschlüsse in dem Kupferleiterzug bilden würden. Eine wissenschaftliche Erklärung für die Phänomene ist bislang noch nicht gefunden worden.

Es wurde auch beobachtet, dass manche Elektrolyte ein überraschend gutes trench-filling-Verhalten aufweisen, während mit anderen ein derartiges Ergebnis nicht erhalten werden konnte.

Es wird ein Strompuls- oder Spannungspulsverfahren eingesetzt. Beim Pulsstromverfahren wird der Strom zwischen den als Kathode polarisierten Werkstücken und den Anoden galvanostatisch eingestellt und mittels geeigneter Mittel zeitlich moduliert. Beim Pulsspannungsverfahren wird eine Spannung zwischen den Wafern und den Gegenelektroden (Anoden) potentiostatisch eingestellt und die Spannung zeitlich moduliert, so dass sich ein zeitlich veränderlicher Strom einstellt.

Vorzugsweise wird das aus der Technik als Reverse-Pulse-Verfahren bekannte Verfahren mit bipolaren Pulsen eingesetzt. Insbesondere geeignet sind solche Verfahren, bei denen die bipolaren Pulse aus einer Folge von 20 Millisekunden bis 100 Millisekunden dauernden kathodischen und 0,3 Millisekunden bis 1 Millisekunden dauernden anodischen Pulsen bestehen. In einer bevorzugten Anwendung wird der Betrag des Peakstroms der anodischen Pulse auf mindestens denselben Wert eingestellt wie der des Peakstroms der kathodischen Pulse. Vorzugsweise wird der Betrag des Peakstroms der anodischen Pulse zwei- bis dreimal so hoch eingestellt wie der des Peakstroms der kathodischen Pulse.

e) Ferner wird verhindert, dass an den unlöslichen Anoden Gasblasen entwickelt werden. Weil als Anodenreaktion nicht Wasser zersetzt wird gemäss



sondern die Reaktion



stattfindet, werden die Probleme vermieden, die bei Anwendung der bekannten Verfahren mit der Ablagerung dieser Gasblasen auf den den Anoden gegenüberliegenden Wafern einhergehen. Dadurch findet eine elektrische Abschirmung einzelner Bereiche an den Waferoberflächen während der Kupferabscheidung nicht statt, so dass insgesamt eine verbesserte Ausbeute bei der Herstellung der integrierten Schaltungen erreicht wird. Darüberhinaus wird auch weniger elektrische Energie benötigt.

Das zur Kupferabscheidung eingesetzte Bad enthält neben der mindestens einen Kupferionenquelle, vorzugsweise einem Kupfersalz, beispielsweise Kupfersulfat, Kupfermethansulfonat oder Kupferfluoroborat, zusätzlich mindestens einen Stoff zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Bades, beispielsweise Schwefelsäure, Methansulfonsäure oder Fluoroborsäure.

Typische Konzentrationen dieser Grundbestandteile sind nachfolgend angegeben:

Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 20-250 g/l

vorzugsweise 80-140 g/l

oder 180-220 g/l

Schwefelsäure, konz. 50-350 g/l

vorzugsweise 180-280 g/l

oder 50-90 g/l.

Ferner kann in der Abscheidelösung ein Chlorid enthalten sein, beispielsweise Natriumchlorid oder Salzsäure. Deren typische Konzentrationen sind nachfolgend angegeben:

Chloridionen (zugegeben beispielsweise als NaCl) 0,01-0,18 g/l

vorzugsweise 0,03-0,10 g/l.

Darüber hinaus enthält das erfindungsgemässe Bad mindestens eine Additivverbindung zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Kupferschichten. Geeignete Additivverbindungen sind polymere Sauerstoff enthaltende Verbindungen, organische Schwefelverbindungen, Thioharnstoffverbindungen und polymere Phenazoniumverbindungen.

Die Additivverbindungen sind innerhalb folgender Konzentrationsbereiche in der Abscheidelösung enthalten:

übliche polymere Sauerstoff enthaltende Verbindungen 0,005-20 g/l
 vorzugsweise 0,01-5 g/l
 übliche wasserlösliche organische Schwefelverbindungen 0,0005-0,4 g/l
 vorzugsweise 0,001-0,15 g/l.

In Tabelle 1 sind einige polymere Sauerstoff enthaltende Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 1 (polymere Sauerstoff enthaltende Verbindungen)

Carboxymethylcellulose
 Nonylphenol-polyglykoether
 Octandiol-bis-(polyalkylenglykoether)
 Octanolpolyalkylenglykoether
 Ölsäure-polyglykolester
 Polyethylen-propylenglykol
 Polyethylenglykol
 Polyethylenglykol-dimethylether
 Polyoxypropylenglykol
 Polypropylenglykol
 Polyvinylalkohol
 Stearinsäure-polyglykolester
 Stearylalkohol-polyglykoether
 beta -Naphthol-polyglykoether

In Tabelle 2 sind verschiedene Schwefelverbindungen mit geeigneten funktionellen Gruppen zur Erzeugung der Wasserlöslichkeit angegeben.

Tabelle 2 (organische Schwefelverbindungen)

3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz
 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz
 Ethylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz
 Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid, Dinatriumsalz
 Bis-(omega -sulfobutyl)-disulfid, Dinatriumsalz
 Bis-(omega -sulfohydroxypropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
 Bis-(omega -sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
 Bis-(omega -sulfopropyl)-sulfid, Dinatriumsalz
 Methyl-(omega -sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
 Methyl-(omega -sulfopropyl)-trisulfid, Dinatriumsalz
 O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-(omega -sulfopropyl)-ester, Kaliumsalz
 Thioglykolsäure
 Thiophosphorsäure-O-ethyl-bis-(omega -sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz
 Thiophosphorsäure-tris-(omega -sulfopropyl)-ester, Trinatriumsalz

Thioharnstoffverbindungen und polymere Phenazoniumverbindungen als Additivverbindungen werden folgenden Konzentrationen eingesetzt:

0,0001-0,50 g/l
 vorzugsweise 0,0005-0,04 g/l.

Um die erfindungsgemässen Wirkungen bei der Anwendung des beanspruchten Verfahrens zu erreichen sind im Bad zusätzlich Fe(II)- und/oder Fe(III)-Verbindungen enthalten. Die Konzentration dieser Stoffe ist nachfolgend angegeben:

Eisen-(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1-120 g/l
vorzugsweise 20-80 g/Liter.

Geeignete Eisensalze sind Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und Eisen(III)-sulfat-Nonahydrat, aus denen sich nach kurzer Betriebszeit das wirksame $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxsystem bildet. Diese Salze sind hervorragend geeignet für wässrige, saure Kupferbäder. Es können auch andere wasserlösliche Eisensalze verwendet werden, beispielsweise Eisenperchlorat, sofern sie keine biologisch nicht abbaubaren (harten Komplexbildner enthalten, die bei der Spülwasserentsorgung Probleme bereiten können (beispielsweise Eisenammoniumalaun). Die Verwendung von Eisenverbindungen mit Anionen, die bei der Kupferabscheidung zu unerwünschten Nebenreaktionen führen, wie beispielsweise Chlorid oder Nitrat, sollten möglichst vermieden werden.

Als Anoden werden keine löslichen Anoden aus Kupfer eingesetzt, sondern dimensionsstabile, unlösliche Anoden. Durch Verwendung der dimensionsstabilen, unlöslichen Anoden kann ein konstanter Abstand zwischen den Anoden und den Wafern eingestellt werden. Die Anoden sind in ihrer geometrischen Form problemlos an die Wafer anpassbar und verändern im Gegensatz zu löslichen Anoden ihre geometrischen Ausmassen praktisch nicht. Dadurch bleibt der die Schichtdickenverteilung an der Oberfläche des Wafers beeinflussende Abstand zwischen den Anoden und den Wafern konstant.

Zur Herstellung unlöslicher Anoden werden gegenüber dem Elektrolyten widerstandsfähige (inerte) Materialien eingesetzt, wie beispielsweise Edelstahl oder Blei. Vorzugsweise werden Anoden verwendet, die als Grundwerkstoff Titan oder Tantal enthalten, das vorzugsweise mit Edelmetallen oder Oxiden der Edelmetalle beschichtet ist. Als Beschichtung werden beispielsweise Platin, Iridium oder Ruthenium sowie die Oxide oder Mischoxide dieser Metalle verwendet. Für die Beschichtung können neben Platin, Iridium und Ruthenium grundsätzlich auch Rhodium, Palladium, Osmium, Silber und Gold bzw. deren Oxide und Mischoxide eingesetzt werden. Eine besonders hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber den Elektrolysebedingungen konnte beispielsweise an einer Titananode mit einer Iridiumoxidoberfläche beobachtet werden, die mit feinen Partikeln, beispielsweise kugelförmigen Körpern, bestrahlt und dadurch porenfrei verdichtet wurde.

Da die bei der Abscheidung aus der Abscheidelösung verbrauchten Kupferionen durch die Anoden nicht unmittelbar durch Auflösung nachgeliefert werden können, werden diese durch chemische Auflösung von entsprechenden Kupferteilen oder Kupfer enthaltenden Formkörpern ergänzt. Durch die oxidierende Wirkung der in der Abscheidelösung enthaltenen Fe(III)-Verbindungen werden in einer Redoxreaktion Kupferionen aus den Kupferteilen oder Formkörpern gebildet.

Zur Ergänzung der durch Abscheidung verbrauchten Kupferionen wird daher ein Kupferionen-Generator eingesetzt, in dem Teile aus Kupfer enthalten sind. Zur Regenerierung der durch Verbrauch an Kupferionen verarmten Abscheidelösung wird diese an den Anoden vorbeigeführt, wobei sich Fe(III)-Verbindungen aus den Fe(II)-Verbindungen bilden. Anschliessend wird die Lösung durch den Kupferionen-Generator hindurchgeleitet und dabei mit den Kupferteilen in Kontakt gebracht. Dabei reagieren die Fe(III)-Verbindungen mit den Kupferteilen unter Bildung von Kupferionen, d. h. die Kupferteile lösen sich auf. Gleichzeitig werden die Fe(III)-Verbindungen in die Fe(II)-Verbindungen überführt. Durch Bildung der Kupferionen wird die Gesamtkonzentration der in der Abscheidelösung enthaltenen Kupferionen konstant gehalten. Vom Kupferionen-Generator aus gelangt die Abscheidelösung wieder zurück in den mit den Wafern und den Anoden in Kontakt stehenden Elektrolytraum.

Durch diese spezielle Technik kann die Konzentration der Kupferionen in der Abscheidelösung sehr leicht

konstant gehalten werden.

Für die Kupferabscheidung werden die Wafer üblicherweise horizontal gehalten. Dabei wird darauf geachtet, dass die Rückseite des Wafers nicht mit der Abscheidelösung in Kontakt kommt. Den Wafern sind Anoden im Abscheidebad, ebenfalls horizontal gehalten, direkt gegenüber angeordnet.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich insbesondere zum Bilden von Leiterbahnen, Verbindungskontaktierungen und Anschlussplätzen in an den Oberflächen von Wafern liegenden Vertiefungen. Üblicherweise werden die Oberflächen der Wafer vor der Bildung dieser metallischen Strukturen aus Siliziumdioxid gebildet. Zur Herstellung der Leiterbahnen und Verbindungskontaktierungen wird Kupfer hierzu in grabenartigen oder als Sackloch ausgebildeten Vertiefungen abgeschieden.

Um auf der dielektrischen Oberfläche der Siliziumdioxidschicht eine Kupferschicht galvanisch abscheiden zu können, muss erstere zunächst elektrisch leitend gemacht werden. Ausserdem müssen geeignete Vorkehrungen getroffen werden, um die Diffusion von Kupferatomen in das darunterliegende Silizium zu verhindern.

Um eine Diffusionssperre zwischen der Kupferschicht und Silizium zu erzeugen wird daher beispielsweise eine Nitridschicht (beispielsweise Tantalnitridschicht) mit einem Sputterverfahren gebildet.

Anschliessend wird die Grundmetallschicht erzeugt, die eine elektrisch leitfähige Grundlage für die anschliessende galvanische Metallisierung bildet. Als Grundmetallschicht wird eine vorzugsweise 0,02 μm bis 0,3 μm dicke, ganzflächige Schicht erzeugt, vorzugsweise mit einem physikalischen Metallabscheidungsverfahren und/oder einem CVD-Verfahren und/oder einem PECVD-Verfahren. Beispielsweise kann eine aus Kupfer bestehende Grundmetallschicht abgeschieden werden.

Danach wird die etwa 1 μm dicke Kupferschicht nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren galvanisch abgeschieden. Selbstverständlich kann diese Schicht auch dünner oder dicker sein, beispielsweise von 0,2 μm bis 5 μm .

Nach der Bildung dieser Kupferschicht wird die Struktur der Leiterbahnen, Verbindungskontaktierungen und Anschlussplätze übertragen. Hierzu können übliche Strukturierungsverfahren angewendet werden. Beispielsweise kann die gebildete Kupferschicht mit einer Resistschicht überzogen werden und anschliessend durch Entfernen der Resistschicht an den Stellen wieder freigelegt werden, an denen keine Leiterbahnen, Verbindungskontaktierungen oder Anschlussplätze gebildet werden sollen. Schliesslich wird die Kupferschicht in den freigelegten Bereichen entfernt.

In der als "Damaszener Kupfermetallisierung" bekannt gewordenen Verfahrensweise wird Kupfer insbesondere in den graben- bzw. lochartigen Vertiefungen abgeschieden und das sich auf der Oberfläche des Wafers ausserhalb der Vertiefungen abgeschiedene Kupfer mit einem Polierverfahren, das auf mechanischen und chemischen Methoden beruht (CMP-Verfahren), selektiv entfernt.

Nachfolgend wird ein Beispiel für das erfindungsgemässe Verfahren angegeben.

Beispiel

Zur Herstellung einer Kupferschicht wurde ein mit Vertiefungen (trenches, vias) versehener Wafer zuerst mit einer Diffusionsbarriere aus Tantalnitrid und anschliessend mit einer etwa 0,1 μm dicken

Kupferschicht, die beide mit Sputterverfahren gebildet wurden, überzogen. Zur weiteren Abscheidung d Kupferschicht mit dem erfindungsgemässen Verfahren wurde ein Kupferabscheidebad mit folgender Zusammensetzung eingesetzt:

H₂SO₄, 98 Gew.-% 230 g/l,

CuSO₄ · 5H₂O 138 g/l

FeSO₄ · 7H₂O 65 g/l

NaCl 0,08 g/l

Sauerstoff enthaltende polymere Netzmittel in Wasser

Das Kupfer wurde unter folgenden Bedingungen abgeschieden:

kathodische Stromdichte 4 A/dm²

Umwälzleistung des Bades 5 l/min

unlösliche Anoden

Raumtemperatur

Das Beschichtungsergebnis ist an Hand von Querschliffen durch den Wafer 1 in Fig. 1 gezeigt, der mit Kupfer 3 gefüllte Vertiefungen 2 mit unterschiedlichen Breiten D vor Durchführung eines CMP-Verfahrens aufweist. Auch die Oberflächen der erhabenen Stellen am Wafer 1 sind mit der Kupferschicht überzogen. Die Kupferschichtdicke d über den Vertiefungen 2 ist überraschenderweise grösser als über erhabenen Stellen auf dem Wafer 1. Dadurch ist es nicht sehr aufwendig, eine ebene Oberfläche des Wafers 1 mit dem CMP-Verfahren zu erreichen.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Claims of DE19915146

1. Verfahren zum galvanischen Bilden von Leiterstrukturen aus hochreinem Kupfer auf mit Vertiefungen versehenen Halbleitersubstratoberflächen bei der Herstellung von integrierten Schaltungen, insbesondere in Vertiefungen mit hohem Aspektverhältnis, mit folgenden Verfahrensschritten:

a) Beschichten der mit den Vertiefungen versehenen Halbleitersubstratoberflächen mit einer ganzflächig Grundmetallschicht, um eine ausreichende Leitfähigkeit für die galvanische Abscheidung zu erzielen;
b) ganzflächiges Abscheiden von Kupferschichten mit gleichmässiger Schichtdicke auf der Grundmetallschicht mit einem galvanischen Metallabscheideverfahren durch In-Kontakt-Bringen der Halbleitersubstrate mit einem Kupferabscheidebad,

a) wobei das Kupferabscheidebad mindestens eine Kupferionenquelle, mindestens eine Additivverbindung zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Kupferschichten sowie Fe(II)-Verbindungen und/oder Fe(III)-Verbindungen enthält und

b) wobei zwischen den Halbleitersubstraten und dimensionsstabilen, in dem Bad unlöslichen und mit diesem in Kontakt gebrachten Gegenelektroden eine elektrische Spannung angelegt wird, so dass zwischen den Halbleitersubstraten und den Gegenelektroden ein elektrischer Strom fliesst;

c) Strukturieren der Kupferschicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom mit einer zeitlichen Abfolge von uni- oder bipolaren Pulsen verändert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom mit einer zeitlichen Abfolge von bipolaren Pulsen, bestehend aus einer Folge von 20 Millisekunden bis 100 Millisekunden dauernden kathodischen und 0,3 Millisekunden bis 10 Millisekunden dauernden anodischen Pulsen, verändert wird
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle bipolarer Pulse der Betrag des Peakstroms der anodischen Pulse auf mindestens denselben Wert eingestellt wird wie der Betrag des Peakstroms der kathodischen Pulse.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle bipolarer Pulse der Betrag des Peakstroms der anodischen Pulse zwei- bis dreimal so hoch eingestellt wird wie der Betrag des Peakstroms der kathodischen Pulse.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Additivverbindung verwendet wird, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus polymeren Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, organischen Schwefelverbindungen, Thioharnstoffverbindungen und polymeren Phenazoniumverbindungen.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mit Edelmetallen oder Oxiden der Edelmetalle beschichtete inerte Metalle als dimensionsstabile, unlösliche Gegenelektroden eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass mit Iridiumoxid beschichtetes und mittels feiner Partikel bestrahltes Titan-Streckmetall als Gegenelektrode eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration Verbindungen der Kupferionenquelle im Kupferabscheidebad zeitlich konstant gehalten wird, indem Kupferteile oder Kupfer enthaltende Formkörper mit dem Kupferabscheidebad in Kontakt gebracht und Kupfer durch Reaktion mit im Bad enthaltenen Fe(III)-Verbindungen und/oder Fe(III)-ionen aufgelöst wird.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 199 15 146 C 1

⑤ Int. Cl.⁷:
H 01 L 21/768
H 01 L 23/532
H 01 L 21/3205

⑦1 Aktenzeichen: 199 15 146.6-33
⑦2 Anmeldetag: 26. 3. 1999
④3 Offenlegungstag: -
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 6. 7. 2000

DE 199 15 146 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

- ⑥6 Innere Priorität:
199 03 178. 9 21. 01. 1999
- ⑦3 Patentinhaber:
Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE
- ⑦4 Vertreter:
Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489 Berlin
- ⑦2 Erfinder:
Meyer, Heinrich, Dr.Dr., 14109 Berlin, DE; Thies, Andreas, Dr., 14167 Berlin, DE
- ⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 196 53 681 A1
DE 195 45 231 A1
WO 98 27 585
P.C. Andricacos et al. in IBM J. Res. Developm.,
Vol.42, S.567-574;
"VLSI-Electronic Microstructure Science", Norman
G. Einspruch, Editor, insbes. Vol.19 "Advanced

CMOS Technology", J.M. Pimbley, M. Ghezzi, H.G. Parks, D.M. Brown, Academic Press, New York, 1989;

"pH-changes at the cathode during electrolysis of nickel, iron, and copper and their alloys and a simple technique for measuring pH changes at electrodes", L.T. Romankiw, Proc.-Electrochem. Soc.(1987),87-17(Proc. Symp. Electrodeposition Technol., Theory Pract.),301-25;

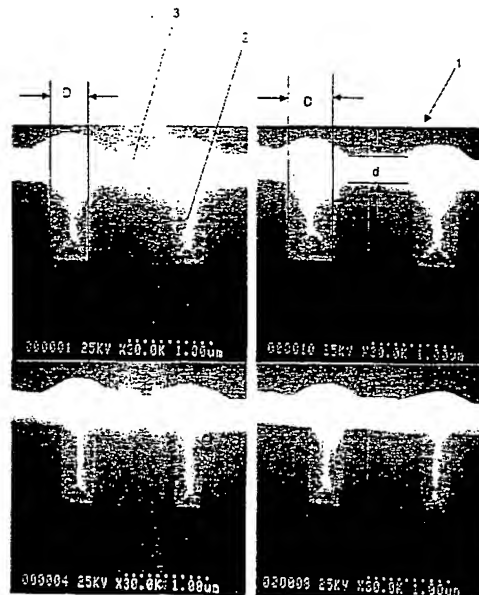
"Electrodeposition of high Ms cobalt-iron-copper alloys for recording heads", J.W. Chang, P.C. Andricacos, B. Petek, L.T. Romankiw, Proc.-Electrochem. Soc.(1992),92-10(Proc. Int. Symp. Magn. Mater. Processes, Devices, 2nd,1991),S.275-287;

"Technologie hochintegrierter Schaltungen", D. Widmann, H. Mader,H. Friedrich, 2.Aufl., Springer-Verlag, 1996;

"Integrierte Bipolarschaltungen" von H.-M. Rein und R. Ranfft, Springer-Verlag, Berlin, 1980;
IEEE-Spektrum, January 1998, Linda Geppert, "Solid State", S. 23-28;

- ⑤4 Verfahren zum galvanischen Bilden von Leiterstrukturen aus hochreinem Kupfer bei der Herstellung von integrierten Schaltungen

- ⑤1 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum galvanischen Bilden von Leiterstrukturen aus hochreinem Kupfer auf mit Vertiefungen 2 versehenen Oberflächen von Halbleitersubstraten (Wafern) 1 bei der Herstellung von integrierten Schaltungen. Das Verfahren umfaßt folgende Verfahrensschritte: a. Beschichten der mit den Vertiefungen 2 versehenen Oberflächen der Halbleitersubstrate 1 mit einer ganzflächigen Grundmetallschicht, um eine ausreichende Leitfähigkeit für die galvanische Abscheidung zu erzielen; b. ganzflächiges Abscheiden von Kupferschichten 3 mit gleichmäßiger Schichtdicke auf der Grundmetallschicht mit einem galvanischen Metallabscheidungsverfahren durch in-Kontakt-Bringen der Halbleitersubstrate mit einem Kupferabscheidebad, wobei das Kupferabscheidebad mindestens eine Kupferionenquelle, mindestens eine Additivverbindung zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Kupferschichten sowie Fe(II)- und/oder Fe(III)-Verbindungen enthält und wobei zwischen den Halbleitersubstraten und dimensionsstabilen, in dem Bad unlöslich und mit diesem in Kontakt gebrachten Gegenelektroden eine elektrische Spannung angelegt wird, so daß zwischen den Halbleitersubstraten 1 und den Gegenelektroden ein elektrischer Strom fließt; c. Strukturieren der Kupferschicht 3.



DE 199 15 146 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum galvanischen Bilden von Leiterstrukturen aus hochreinem Kupfer, beispielsweise von Leiterbahnen, Durchgangslöchern, Verbindungskontaktierungen und Anschlußplätzen, auf mit Vertiefungen versehenen Oberflächen von Halbleitersubstraten (Wafern) bei der Herstellung von integrierten Schaltungen, insbesondere in Fällen, in denen die Vertiefungen ein hohes Aspektverhältnis aufweisen.

Zur Herstellung integrierter Schaltungen wird die sogenannte Silizium-Planartechnik eingesetzt, bei der Epitaxie- und Dotierungsverfahren angewendet werden. Hierzu werden einkristalline Siliziumscheiben, sogenannte Wafer, mit physikalischen Methoden bearbeitet, um im Mikrometer- und seit einiger Zeit auch im Sub-Mikrometerbereich (derzeit 0,25 µm) unterschiedlich leitfähige Bereiche auf der Siliziumoberfläche zu bilden.

Der Herstellungsprozeß läßt sich in drei Etappen unterteilen:

- (a) Herstellung von Transistoren und deren gegenseitige Isolation; dieser Prozeß wird auch FEOL (Front End of Line) bezeichnet ("Technologie hochintegrierter Schaltungen", D. Widmann, H. Mader, H. Friedrich, 2. Auflage, Springer-Verlag, 1996; "VLSI-Electronic Microstructure Science", Norman G. Einspruch, Editor, insbes. Vol. 19 "Advanced CMOS Technology", J. M. Pimbley, M. Ghezzi, H. G. Parks, D. M. Brown, Academic Press, New York, 1989);
- (b) Kontaktierung und Verbindung der einzelnen mono- und polykristallinen Siliziumbereiche des FOEL-Teils gemäß der gewünschten integrierten Schaltung;
- (c) Passivierung bzw. Schutz gegen mechanische Beschädigung oder gegen das Eindringen von Fremdstoffen.

Die Transistoren werden in der zweiten Etappe in der Regel durch Mehrlagenmetallisierung kontaktiert und miteinander verbunden, wobei zur Isolation der hierfür gebildeten Leiterzüge üblicherweise das dielektrische Siliziumdioxid verwendet wird.

Zur Herstellung der Leiterbahnen, der Verbindungskontaktierungslöcher und der Anschlußplätze wird seit langem eine im allgemeinen 1 µm dicke Aluminiumschicht mit physikalischen Methoden, beispielsweise einem Aufdampf- (Elektronenstrahlverdampfungs-) oder einem Sputterverfahren, aufgebracht. Diese wird durch geeignete Ätzverfahren unter Verwendung eines Photoresists nachträglich strukturiert.

Aluminium wird in der älteren Literatur als günstigste Alternative der verfügbaren Materialien zur Herstellung der Leiterbahnen, Verbindungskontaktierungen und Anschlußplätze beschrieben. Beispielsweise werden Anforderungen an diese Schicht in "Integrierte Bipolarschaltungen" von H.-M. Rein und R. Ranft, Springer-Verlag, Berlin, 1980 angegeben. Die dort genannten Probleme werden durch bestimmte Verfahrensoptimierungen zwar minimiert, können jedoch nicht völlig vermieden werden.

In jüngerer Zeit ist es gelungen, Aluminium durch galvanisch abgeschiedenes Kupfer zu ersetzen (IEEE-Spektrum, January 1998, Linda Geppert, "Solid State", Seiten 23 bis 28). Insbesondere wegen der höheren elektrischen Leitfähigkeit, höheren Wärmebeständigkeit sowie Diffusions- und Migrationsfestigkeit hat sich Kupfer als Alternative zu Aluminium als bevorzugtes Material herausgestellt. Hierzu wird die sogenannte "Damaszene"-Technik angewendet

(IEEE-Spektrum, January 1998, Linda Geppert, "Solid State", Seiten 23 bis 28 und P. C. Andricacos et al. in IBM J. Res. Developm., Vol. 42, Seiten 567 bis 574). Zunächst wird dazu eine Dielektrikumschicht auf das Halbleitersubstrat aufgebracht. Die erforderlichen Löcher (vias) und Gräben (trenches) werden zur Aufnahme der gewünschten Leiterstrukturen geätzt, üblicherweise mit einem Trockenätzverfahren. Nach dem Aufbringen einer Diffusionsbarriere (meist Titanitrid, Tantal oder Tantalnitrid) und einer Leitschicht (meist gesputtertes Kupfer) werden die Vertiefungen, d. h. die Löcher und Gräben, galvanisch mit dem sogenannten trench-filling-Prozeß aufgefüllt. Da das Kupfer dabei ganzflächig abgeschieden wird, muß der Überschuß an den unerwünschten Stellen nachträglich wieder entfernt werden. Dies geschieht mit dem sogenannten CMP-Prozeß (Chemisch-mechanisches Polieren). Durch Wiederholung des Prozesses, d. h. mehrmaliges Aufbringen des Dielektrikums (beispielsweise von Siliziumdioxid) und Bilden der Vertiefungen durch Ätzen, lassen sich Mehrlagenschaltungen herstellen.

Ein derartiges Verfahren zum Herstellen von durch galvanotechnische Metallisierung abgeschiedenen metallischen Strukturen ist auch in WO 98/27585 A1 beschrieben, wonach auf die Isolatorschichten zunächst eine metallische Grundschiicht und auf diese eine Kupferschicht durch elektrolytische Abscheidung aufgebracht wird. Die Kupferschicht wird aus einem Kupferbad abgeschieden, das Additive enthält, die derartigen Bädern üblicherweise zur Bildung glänzender, ebener Schichten mit geringer innerer Spannung zugegeben werden.

Aus DE 196 53 681 A1 ist ferner ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Kupferschichten mit gleichmäßiger Schichtdicke und guten optischen und metallphysikalischen Eigenschaften bei der Herstellung von Leiterplatten beschrieben. Es wird ein Kupferbad eingesetzt, das Kupferionen, die elektrische Leitfähigkeit des Abscheidebades erhöhende Verbindungen, beispielsweise Schwefelsäure, sowie Additivverbindungen zur Beeinflussung der metallphysikalischen Eigenschaften der Kupferschichten sowie zusätzlich Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems, beispielsweise Verbindungen von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen enthält. Bei der elektrolytischen Abscheidung werden Anoden verwendet, die sich beim Abscheideprozeß auflösen.

Nachfolgend sind die technischen Anforderungen an den galvanischen Kupferabscheideprozeß wiedergegeben:

- (a) Konstante Schichtdicke über die gesamte Waferoberfläche (Planarität); je geringer die Abweichungen von der Sollschichtdicke sind, desto einfacher ist der nachfolgende CMP-Prozeß;
- (b) Zuverlässiges trench-filling auch sehr tiefer Gräben mit hohem Aspektverhältnis; in der Zukunft werden Aspektverhältnisse von 1 : 10 erwartet;
- (c) Höchstmögliche elektrische Leitfähigkeit und damit zwangsläufig höchste Reinheit des abgeschiedenen Kupfers; beispielsweise wird gefordert, daß die Summe aller Verunreinigungen in der Kupferschicht weniger als 100 ppm (Δ 0,01 Gew.-%) beträgt.

Es hat sich herausgestellt, daß diese Technik zur Herstellung der Leiterbahnen, Verbindungskontaktierungen und Anschlußplätze gegenüber dem bisher verwendeten Aluminium Vorteile bietet. Allerdings zeigen sich nunmehr auch Nachteile bei Anwendung der galvanotechnischen Verfahren nach dem Stand der Technik, die zu einer Verringerung der Ausbeute oder zumindest zu hohen Kosten bei der Herstellung führen:

(a) Bei Verwendung von löslichen Anoden tritt der Nachteil auf, daß sich die Geometrie der Anoden während des Abscheidungsprozesses langsam ändert, da sich die Anoden beim Abscheidungsprozeß auflösen, so daß keine Dimensionsstabilität und damit auch keine konstante Feldlinienverteilung zwischen den Anoden und den Wafern erreicht werden kann. Um diesem Problem zumindest teilweise zu begegnen, werden zwar inerte Behälter für stückiges Anodengut eingesetzt, so daß sich die Abmessungen der Anoden während des Abscheidungsprozesses nicht zu sehr verändern und aufgelöste Anoden relativ leicht wieder ersetzt werden können. Während der Ergänzung dieser sogenannten Anodenkörbe mit frischem Anodenmaterial muß der Abscheidungsprozeß jedoch stillgelegt werden, so daß bei einer erneuten Inbetriebnahme des Prozesses wegen der damit einhergehenden Veränderungen des Bades zunächst nur Problemzonen bearbeitet werden können, um wieder konstante stationäre Verhältnisse des Prozesses zu erreichen. Außerdem führt jeder Anodenwechsel zu einer Kontamination des Bades durch Ablösen von Verunreinigungen von den Anoden (Anodenschlamm). Auch von daher ist eine längere Einarbeitungszeit nach dem Anoden-Nachfüllen erforderlich.

(b) Außerdem verarmt im Bad gelöstes Kupfer während der Kupferabscheidung. Werden daraufhin Kupfersalze im Bad ergänzt, so führt dies zu einem schwankenden Kupfergehalt in der Lösung. Um diesen wiederum konstant zu halten, muß ein erheblicher regelungstechnischer Aufwand getrieben werden.

(c) Ferner besteht bei Verwendung unlöslicher Anoden die Gefahr, daß an den Anoden Gase entwickelt werden. Diese Gase lösen sich beim Abscheidungsprozeß von den üblicherweise horizontal gehaltenen Anoden ab und steigen in der Abscheidungsrichtung nach oben. Dort treffen sie auf die ebenfalls üblicherweise horizontal gehaltenen und der Anode gegenüberliegenden Wafer und lagern sich an deren unterer Oberfläche ab. Die Stellen auf der Waferoberfläche, an denen sich die Gasblasen anlagern, werden gegen das homogene elektrische Feld im Bad abgeschirmt, so daß dort keine Kupferabscheidung stattfinden kann. Die derart gestörten Bereiche können zum Ausschluß des Wafers oder zumindest von Teilen des Wafers führen.

(d) Außerdem werden unlösliche Anoden bei der Anwendung von Pulstechniken zerstört, indem die Edelmetallbeschichtungen aufgelöst werden.

(e) Ferner dürfen sich in den mit Kupfer gefüllten Vertiefungen keine Phasengrenzen durch eine vom Boden der Vertiefungen und/oder den Seitenflächen her wachsende Kupferschicht oder sogar Hohlräume im Kupfer bilden. Derartige sind beispielsweise von P. C. Andricacos et al., *ibid* beschrieben worden. Eine Verbesserung wurde dort durch Zugabe von Zusätzen zum Abscheidungsbad erreicht, die zur Verbesserung der Schichteigenschaften dienen.

(f) Ein weiterer wesentlicher Nachteil besteht darin, daß die aufgebrachte Kupferschicht sehr eben sein muß. Da die Kupferschicht sowohl in den Vertiefungen als auch auf den erhabenen Stellen des Wafers gebildet wird, entsteht eine sehr ungleichmäßig dicke Kupferschicht. Beim Einsatz der Damaszene-Technik wird die Oberfläche mit dem CMP-Verfahren geglättet. Dabei kann die erhöhte Polierate (dishing) über den Strukturen (trenches und vias) von Nachteil sein. In der Veröffentlichung von P. C. Andricacos et al., *ibid* ist als bestes Ergebnis eine Kupferschicht gezeigt, bei der über den Vertiefungen noch eine leichte Einkerbung vor-

liegt. Auch diese führt beim Polieren zu Problemen.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und insbesondere die bei Verwendung der günstigeren unlöslichen Anoden erhaltene erhöhte Kontamination der Kupferüberzüge zu minimieren. Außerdem soll vermieden werden, daß sich beim Bilden der Kupferstrukturen in Vertiefungen mit einem großen Aspektverhältnis Elektrolyteinschlüsse in der Kupferstruktur bilden. Darüber hinaus sollen die Probleme, die sich durch die Ergänzung der Kupfersalze in der Abscheidungsrichtung ergeben, gelöst werden. Sehr wichtig ist auch die Vermeidung des dishing-Problems.

Gelöst werden diese Probleme durch das Verfahren nach Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum galvanischen Bilden von Leiterstrukturen aus hochreinem Kupfer auf den Halbleitersubstraten (Wafern) bei der Herstellung von integrierten Schaltungen umfaßt folgende wesentliche Verfahrensschritte:

a. Füllen der an den Oberflächen der Wafer liegenden Vertiefungen mit einer vorzugsweise 0,02 µm bis 0,3 µm dicken, ganzflächigen Grundmetallschicht zur Herstellung ausreichender Leitfähigkeit (plating base), wobei vorzugsweise ein physikalisches Metallabscheidungsverfahren und/oder ein CVD-Verfahren und/oder ein PECVD-Verfahren eingesetzt wird;

b. ganzflächiges Abscheiden von Kupferschichten mit gleichmäßiger Schichtdicke auf der Grundmetallschicht mit einem galvanischen Metallabscheidungsverfahren in einem Kupferabscheidungsbad,

i. wobei das Kupferabscheidungsbad mindestens eine Kupferionenquelle, mindestens eine Additivverbindung zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Kupferschichten sowie Fe(II)- und/oder Fe(III)-Verbindungen enthält und

ii. wobei zwischen den Wafern und dimensionsstabilen, in dem Bad unlöslichen und mit diesem in Kontakt gebrachten Gegenelektroden eine elektrische Spannung angelegt wird, so daß zwischen den Wafern und den Gegenelektroden ein elektrischer Strom fließt, und wobei die elektrische Spannung und der fließende Strom entweder konstant sind oder in Form von uni- oder bipolaren Pulsen zeitlich verändert werden;

c. Strukturieren der Kupferschicht, vorzugsweise durch ein CMP-Verfahren.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die Nachteile der verschiedenen bekannten Verfahrensvarianten zur Herstellung von integrierten Schaltungen erstmalig zu vermeiden.

Es wurde überraschend gefunden, daß durch Zusatz von Fe(II)/Fe(III)-Verbindungen nicht nur – wie in DE 195 45 231 A1 für die Anwendung in der Leiterplattentechnik beschrieben – die vorgenannten Nachteile (a) bis (d) behoben werden können, sondern daß gegen jede Erwartung auch die Reinheit der Kupferschichten ausgezeichnet ist und daß vor allem kein Eisen in das Kupfer eingebaut wird ein Phänomen, für das es bislang keine plausible wissenschaftliche Erklärung gibt, so daß das abgeschiedene Kupfer alle Spezifikationen erfüllt, insbesondere auch die Forderung nach gutem trench-filling. Besonders überraschend war die Beobachtung, daß sich sogar eine etwas dickere Metallschicht über den Vertiefungen bildete als über den erhabenen

nen Strukturen, so daß der nachteilige Effekt des "dishing" kompensiert wird.

Die Vorteile im einzelnen

(a) Entgegen aller Erwartung hat sich herausgestellt, daß sich der Kontaminationsgrad der erzeugten Kupferstrukturen bei Verwendung von dimensionsstabilen, unlöslichen Anoden deutlich absenken läßt, obwohl dem Abscheidebad weitere Bestandteile, nämlich Eisensalze, zugegeben werden. Typischerweise enthält das Kupfer nur höchstens 10 ppm Eisen. Das gefundene Ergebnis steht in Widerspruch zu der Erwartung, daß durch Zugabe weiterer Stoffe zum Abscheidebad üblicherweise auch stärker kontaminierte Überzüge erhalten werden. Daher hat bislang die Forderung bestanden, möglichst reine Chemikalien für die Herstellung von integrierten Schaltungen zu verwenden. Im allgemeinen wird nämlich davon ausgegangen, daß ausschließlich höchstreine Chemikalien bei der Herstellung von integrierten Schaltungen eingesetzt werden dürfen, um Kontaminationen des höchstempfindlichen Silizium zu vermeiden. Diese Anforderung beruht darauf, daß der Kontaminationsgrad der elektrischen Bereiche in einer integrierten Schaltung umso größer ist, je größer der Kontaminationsgrad der für die Herstellung der Schaltung verwendeten Chemikalien ist. Eine Kontamination der elektrischen Bereiche im Silizium ist auf jeden Fall zu vermeiden, da selbst bei geringster Verunreinigung dieser Bereiche nachteilige Folgen und wahrscheinlich sogar ein Totalausfall der Schaltung zu befürchten sind.

Verglichen mit Herstelltechniken für integrierte Schaltungen werden in der Leiterplattentechnik nicht annähernd so hohe Anforderungen an die Reinheit der Kupferschicht gestellt. Daher konnte der Einsatz von Eisensalzen in jenem Fall problemlos hingenommen werden.

Darüber hinaus ist bekannt, daß sich Eisen üblicherweise aus galvanotechnischen Bädern zum Abscheiden von Kupferlegierungen, die Eisen enthalten, als Legierungsmetall mit abscheidet. Beispielsweise ist in "Electrodeposition of high Ms cobalt-iron-copper alloys for recording heads", J. W. Chang, P. C. Andricacos, B. Petek, L. T. Romankiw, Proc. - Electrochem. Soc. (1992), 92-10 (Proc. Int. Symp. Magn. Mater. Processes, Devices, 2nd, 1991), Seiten 275 bis 287 für die Abscheidung einer Kupfer und Eisen enthaltenden Legierung beschrieben, daß ein Gehalt von Eisen im Abscheidebad (15 g/l, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), der im wesentlichen dem Eisengehalt im erfindungsgemäßen Kupferabscheidebad entspricht, zu einem erheblichen Eisengehalt in der Legierung führt. Auch in anderen Veröffentlichungen wird auf die galvanische Abscheidung von Eisen enthaltenden Legierungen hingewiesen, beispielsweise in "pH-changes at the cathode during electrolysis of nickel, iron, and copper and their alloys and a simple technique for measuring pH changes at electrodes", L. T. Romankiw, Proc. - Electrochem. Soc. (1987), 87-17 (Proc. Symp. Electrodeposition Technol., Theory Pract.), 301-25.

(b) Ferner wird eine sehr gleichmäßige Kupferschichtdicke an allen Stellen des Wafers erreicht. Vertiefungen mit üblicherweise sehr geringer Breite bzw. einem sehr geringen Durchmesser werden sehr schnell vollständig mit Metall gefüllt. Über derartigen Vertiefungen wird sogar eine etwas größere Dicke des Metalls erreicht als über den erhabenen Strukturen. Da-

her ist der Aufwand beim nachfolgenden Polieren mit dem CMP-Verfahren nicht sehr groß. Die Vertiefungen haben im allgemeinen eine Breite bzw. einen Durchmesser von 0,15 µm bis 0,5 µm. Deren Tiefe beträgt üblicherweise etwa 1 µm.

Die durch Herstellung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Kupferschichten sind bei Vertiefungen mit größeren lateralen Abmessungen im Gegensatz zu den bekannten Verfahren an den Eintrittskanten zu den zu metallisierenden Vertiefungen ebenso dick wie an den Seitenwänden und am Boden der Vertiefungen. Die Kupferschicht folgt weitgehend der Oberflächenkontur der Waferoberfläche. Dadurch wird der Nachteil vermieden, daß der Querschnitt der Vertiefungen am oberen Rand bereits vollständig mit Kupfer gefüllt wird, während sich im unteren Bereich der Vertiefungen noch Abscheidelösung befindet. Die mit einem derartigen Einschuß von Elektrolyt einhergehenden Probleme, beispielsweise explosionsartiges Entweichen der eingeschlossenen Flüssigkeit beim Erwärmen der Schaltung, Diffusion von Verunreinigungen durch das Kupfer, werden dadurch vollständig vermieden. Es wird eine gleichmäßig mit Kupfer ausgefüllte Metallstruktur erhalten, die die üblichen Anforderungen erfüllt, die bei der Herstellung von integrierten Schaltungen bestehen.

(c) Des weiteren können die Nachteile, die sich durch den Einsatz von löslichen (Kupfer-)anoden ergeben, vermieden werden. Insbesondere wird eine reproduzierbare Feldlinienverteilung innerhalb des Abscheidebades erreicht. Dagegen ändert sich die Geometrie löslicher Anoden durch die Auflösung ständig, so daß zumindest im äußeren Bereich der den Anoden gegenüberliegenden Wafer keine zeitstabile Feldlinienverteilung erhalten werden kann. Durch Einsatz der dimensionsstabilen Anoden ist es daher nunmehr möglich, auch größere Wafer herzustellen als bisher.

Die bei der Ergänzung von verbrauchtem Anodenmaterial auftretenden Probleme (Kontamination des Bades durch Anodenschlamm und durch andere Verunreinigungen, Betriebsunterbrechungen durch Abschalten des Bades und erneutes Anfahren und Einfahren des Bades) können beim Einsatz unlöslicher Anoden ebenfalls vermieden werden.

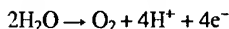
(d) Überraschend ist auch, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren problemlos Vertiefungen mit sehr hohen Aspektverhältnissen mit Kupfer gefüllt werden können, ohne daß sich Gas- oder Flüssigkeitseinschlüsse in dem Kupferleiterzug bilden würden. Eine wissenschaftliche Erklärung für dieses Phänomen ist bislang noch nicht gefunden worden.

Es wurde auch beobachtet, daß manche Elektrolyte ein überraschend gutes trench-filling-Verhalten aufweisen, während mit anderen ein derartiges Ergebnis nicht erhalten werden konnte.

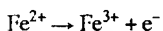
Es wird ein Strompuls- oder Spannungspulsverfahren eingesetzt. Beim Pulsstromverfahren wird der Strom zwischen den als Kathode polarisierten Werkstücken und den Anoden galvanostatisch eingestellt und mittels geeigneter Mittel zeitlich moduliert. Beim Pulsspannungsverfahren wird eine Spannung zwischen den Wafers und den Gegenelektroden (Anoden) potentiostatisch eingestellt und die Spannung zeitlich moduliert, so daß sich ein zeitlich veränderlicher Strom einstellt. Vorzugsweise wird das aus der Technik als Reverse-Pulse-Verfahren bekannte Verfahren mit bipolaren Pulsen eingesetzt. Insbesondere geeignet sind solche Verfahren, bei denen die bipolaren Pulse aus einer Folge

von 20 Millisekunden bis 100 Millisekunden dauernden kathodischen und 0,3 Millisekunden bis 10 Millisekunden dauernden anodischen Pulsen bestehen. In einer bevorzugten Anwendung wird der Betrag des Peakstroms der anodischen Pulse auf mindestens denselben Wert eingestellt wie der des Peakstroms der kathodischen Pulse. Vorzugsweise wird der Betrag des Peakstroms der anodischen Pulse zwei- bis dreimal so hoch eingestellt wie der des Peakstroms der kathodischen Pulse.

(e) Ferner wird verhindert, daß an den unlöslichen Anoden Gasblasen entwickelt werden. Weil als Anodenreaktion nicht Wasser zersetzt wird gemäß



sondern die Reaktion



stattfindet, werden die Probleme vermieden, die bei Anwendung der bekannten Verfahren mit der Ablagerung dieser Gasblasen auf den den Anoden gegenüberliegenden Wafern einhergehen. Dadurch findet eine elektrische Abschirmung einzelner Bereiche an den Waferoberflächen während der Kupferabscheidung nicht statt, so daß insgesamt eine verbesserte Ausbeute bei der Herstellung der integrierten Schaltungen erreicht wird. Darüberhinaus wird auch weniger elektrische Energie benötigt.

Das zur Kupferabscheidung eingesetzte Bad enthält neben der mindestens einen Kupferionenquelle, vorzugsweise einem Kupfersalz, beispielsweise Kupfersulfat, Kupfermethansulfonat oder Kupferfluoroborat, zusätzlich mindestens einen Stoff zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Bades, beispielsweise Schwefelsäure, Methansulfonsäure oder Fluoroborsäure.

Typische Konzentrationen dieser Grundbestandteile sind nachfolgend angegeben:

Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 20–250 g/l
vorzugsweise 80–140 g/l
oder 180–220 g/l
Schwefelsäure, konz. 50–350 g/l
vorzugsweise 180–280 g/l
oder 50–90 g/l.

Ferner kann in der Abscheidelösung ein Chlorid enthalten sein, beispielsweise Natriumchlorid oder Salzsäure. Deren typische Konzentrationen sind nachfolgend angegeben:

Chloridionen (zugegeben beispielsweise als NaCl) 0,01–0,18 g/l
vorzugsweise 0,03–0,10 g/l.

Darüber hinaus enthält das erfindungsgemäße Bad mindestens eine Additivverbindung zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Kupferschichten. Geeignete Additivverbindungen sind polymere Sauerstoff enthaltende Verbindungen, organische Schwefelverbindungen, Thioharnstoffverbindungen und polymere Phenazoniumverbindungen.

Die Additivverbindungen sind innerhalb folgender Konzentrationsbereiche in der Abscheidelösung enthalten: übliche polymere Sauerstoff enthaltende Verbindungen 0,005–20 g/l
vorzugsweise 0,01–5 g/l

übliche wasserlösliche organische Schwefelverbindungen 0,0005–0,4 g/l
vorzugsweise 0,001–0,15 g/l.

5 In Tabelle 1 sind einige polymere Sauerstoff enthaltende Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 1 (polymere Sauerstoff enthaltende Verbindungen)

- 10 Carboxymethylcellulose
- Nonylphenol-polyglykolether
- Octandiol-bis-(polyalkylenglykolether)
- Octanolpolyalkylenglykolether
- Ölsäure-polyglykolester
- 15 Polyethylen-propylenglykol
- Polyethylenglykol
- Polyethylenglykol-dimethylether
- Polyoxypropylenglykol
- Polypropylenglykol
- 20 Polyvinylalkohol
- Stearinsäure-polyglykolester
- Stearylalkohol-polyglykolether
- β-Naphthol-polyglykolether

25 In Tabelle 2 sind verschiedene Schwefelverbindungen mit geeigneten funktionellen Gruppen zur Erzeugung der Wasserlöslichkeit angegeben.

Tabelle 2 (organische Schwefelverbindungen)

- 30 3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz
- 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz
- Ethylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz
- Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid, Dinatriumsalz
- 35 Bis-(ω-sulfobutyl)-disulfid, Dinatriumsalz
- Bis-(ω-sulfohydroxypropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
- Bis-(ω-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
- Bis-(ω-sulfopropyl)-sulfid, Dinatriumsalz
- Methyl-(ω-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
- 40 Methyl-(ω-sulfopropyl)-trisulfid, Dinatriumsalz
- O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-(ω-sulfopropyl)-ester, Kaliumsalz
- Thioglykolsäure
- Thiophosphorsäure-O-ethyl-bis-(ω-sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz
- 45 Thiophosphorsäure-tris-(ω-sulfopropyl)-ester, Trinatriumsalz

Thioharnstoffverbindungen und polymere Phenazoniumverbindungen als Additivverbindungen werden in folgenden Konzentrationen eingesetzt:

0,0001–0,50 g/l
vorzugsweise 0,0005–0,04 g/l.

55

Um die erfindungsgemäßen Wirkungen bei der Anwendung des beanspruchten Verfahrens zu erreichen, sind im Bad zusätzlich Fe(II)- und/oder Fe(III)-Verbindungen enthalten. Die Konzentration dieser Stoffe ist nachfolgend angegeben:

Eisen-(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1–120 g/l
vorzugsweise 20–80 g/Liter.

65 Geeignete Eisensalze sind Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und Eisen(III)-sulfat-Nonahydrat, aus denen sich nach kurzer Betriebszeit das wirksame $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxsystem bildet. Diese Salze sind hervorragend geeignet für wäßrige,

saure Kupferbäder. Es können auch andere wasserlösliche Eisensalze verwendet werden, beispielsweise Eisenperchlorat, sofern sie keine biologisch nicht abbaubaren (harten) Komplexbildner enthalten, die bei der Spülwasserentsorgung Probleme bereiten können (beispielsweise Eisenammoniumalaun). Die Verwendung von Eisenverbindungen mit Anionen, die bei der Kupferabschidelösung zu unerwünschten Nebenreaktionen führen, wie beispielsweise Chlorid oder Nitrat, sollten möglichst vermieden werden.

Als Anoden werden keine löslichen Anoden aus Kupfer eingesetzt, sondern dimensionsstabile, unlösliche Anoden. Durch Verwendung der dimensionsstabilen, unlöslichen Anoden kann ein konstanter Abstand zwischen den Anoden und den Wafern eingestellt werden. Die Anoden sind in ihrer geometrischen Form problemlos an die Wafer anpaßbar und verändern im Gegensatz zu löslichen Anoden ihre geometrischen Außenabmessungen praktisch nicht. Dadurch bleibt der die Schichtdickenverteilung an der Oberfläche der Wafer beeinflussende Abstand zwischen den Anoden und den Wafern konstant.

Zur Herstellung unlöslicher Anoden werden gegenüber dem Elektrolyten widerstandsfähige (inerte) Materialien eingesetzt, wie beispielsweise Edelstahl oder Blei. Vorzugsweise werden Anoden verwendet, die als Grundwerkstoff Titan oder Tantal enthalten, das vorzugsweise mit Edelmetallen oder Oxiden der Edelmetalle beschichtet ist. Als Beschichtung werden beispielsweise Platin, Iridium oder Ruthenium sowie die Oxide oder Mischoxide dieser Metalle verwendet. Für die Beschichtung können neben Platin, Iridium und Ruthenium grundsätzlich auch Rhodium, Palladium, Osmium, Silber und Gold bzw. deren Oxide und Mischoxide eingesetzt werden. Eine besonders hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber den Elektrolysebedingungen konnte beispielsweise an einer Titananode mit einer Iridiumoxidoberfläche beobachtet werden, die mit feinen Partikeln, beispielsweise kugelförmigen Körpern, bestrahlt und dadurch porenfrei verdichtet wurde.

Da die bei der Abscheidung aus der Abscheidelösung verbrauchten Kupferionen durch die Anoden nicht unmittelbar durch Auflösung nachgeliefert werden können, werden diese durch chemische Auflösung von entsprechenden Kupferteilen oder Kupfer enthaltenden Formkörpern ergänzt. Durch die oxidierende Wirkung der in der Abscheidelösung enthaltenen Fe(III)-Verbindungen werden in einer Redoxreaktion Kupferionen aus den Kupferteilen oder Formkörpern gebildet.

Zur Ergänzung der durch Abscheidung verbrauchten Kupferionen wird daher ein Kupferionen-Generator eingesetzt, in dem Teile aus Kupfer enthalten sind. Zur Regenerierung der durch Verbrauch an Kupferionen verarmten Abscheidelösung wird diese an den Anoden vorbeigeführt, wobei sich Fe(III)-Verbindungen aus den Fe(II)-Verbindungen bilden. Anschließend wird die Lösung durch den Kupferionen-Generator hindurchgeleitet und dabei mit den Kupferteilen in Kontakt gebracht. Dabei reagieren die Fe(III)-Verbindungen mit den Kupferteilen unter Bildung von Kupferionen, d. h. die Kupferteile lösen sich auf. Gleichzeitig werden die Fe(III)-Verbindungen in die Fe(II)-Verbindungen überführt. Durch Bildung der Kupferionen wird die Gesamtkonzentration der in der Abscheidelösung enthaltenen Kupferionen konstant gehalten. Vom Kupferionen-Generator aus gelangt die Abscheidelösung wieder zurück in den mit den Wafern und den Anoden in Kontakt stehenden Elektrolytraum.

Durch diese spezielle Technik kann die Konzentration der Kupferionen in der Abscheidelösung sehr leicht konstant gehalten werden.

Für die Kupferabscheidung werden die Wafer üblicher-

weise horizontal gehalten. Dabei wird darauf geachtet, daß die Rückseite des Wafers nicht mit der Abscheidelösung in Kontakt kommt. Den Wafern sind Anoden im Abscheidelösungsbad, ebenfalls horizontal gehalten, direkt gegenüber angeordnet.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zum Bilden von Leiterbahnen, Verbindungskontaktierungen und Anschlußplätzen in an den Oberflächen von Wafern liegenden Vertiefungen. Üblicherweise werden die Oberflächen der Wafer vor der Bildung dieser metallischen Strukturen aus Siliziumdioxid gebildet. Zur Herstellung der Leiterbahnen und Verbindungskontaktierungen wird Kupfer hierzu in grabenartigen oder als Sackloch ausgebildeten Vertiefungen abgeschieden.

Um auf der dielektrischen Oberfläche der Siliziumdioxidschicht eine Kupferschicht galvanisch abscheiden zu können, muß erstere zunächst elektrisch leitend gemacht werden. Außerdem müssen geeignete Vorkkehrungen getroffen werden, um die Diffusion von Kupferatomen in das darunterliegende Silizium zu verhindern.

Um eine Diffusionssperre zwischen der Kupferschicht und Silizium zu erzeugen wird daher beispielsweise eine Nitridschicht (beispielsweise Tantalnitridschicht) mit einem Sputterverfahren gebildet.

Anschließend wird die Grundmetallschicht erzeugt, die eine elektrisch leitfähige Grundlage für die anschließende galvanische Metallisierung bildet. Als Grundmetallschicht wird eine vorzugsweise 0,02 µm bis 0,3 µm dicke, ganzflächige Schicht erzeugt, vorzugsweise mit einem physikalischen Metallabschideverfahren und/oder einem CVD-Verfahren und/oder einem PECVD-Verfahren. Beispielsweise kann eine aus Kupfer bestehende Grundmetallschicht abgeschieden werden.

Danach wird die etwa 1 µm dicke Kupferschicht nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren galvanisch abgeschieden. Selbstverständlich kann diese Schicht auch dünner oder dicker sein, beispielsweise von 0,2 µm bis 5 µm.

Nach der Bildung dieser Kupferschicht wird die Struktur der Leiterbahnen, Verbindungskontaktierungen und Anschlußplätze übertragen. Hierzu können übliche Strukturierungsverfahren angewendet werden. Beispielsweise kann die gebildete Kupferschicht mit einer Resistschicht überzogen werden und anschließend durch Entfernen der Resistschicht an den Stellen wieder freigelegt werden, an denen keine Leiterbahnen, Verbindungskontaktierungen oder Anschlußplätze gebildet werden sollen. Schließlich wird die Kupferschicht in den freigelegten Bereichen entfernt.

In der als "Damaszener Kupfermetallisierung" bekannt gewordenen Verfahrensweise wird Kupfer insbesondere in den graben- bzw. lochartigen Vertiefungen abgeschieden und das sich auf der Oberfläche des Wafers außerhalb der Vertiefungen abgeschiedene Kupfer mit einem Polierverfahren, das auf mechanischen und chemischen Methoden beruht (CMP-Verfahren), selektiv entfernt.

Nachfolgend wird ein Beispiel für das erfindungsgemäße Verfahren angegeben.

Beispiel

Zur Herstellung einer Kupferschicht wurde ein mit Vertiefungen (trenches, vias) versehener Wafer zuerst mit einer Diffusionsbarriere aus Tantalnitrid und anschließend mit einer etwa 0,1 µm dicken Kupferschicht, die beide mit Sputterverfahren gebildet wurden, überzogen. Zur weiteren Abscheidung der Kupferschicht mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde ein Kupferabschidebad mit folgender Zusammensetzung eingesetzt:

H₂SO₄, 98 Gew.-% 230 g/l,
 CuSO₄ · 5H₂O 138 g/l
 FeSO₄ · 7H₂O 65 g/l
 NaCl 0,08 g/l
 Sauerstoff enthaltende polymere Netzmittel in Wasser 5

Das Kupfer wurde unter folgenden Bedingungen abge-
 schieden:

kathodische Stromdichte 4 A/dm² 10
 Umwälzleistung des Bades 5 l/min
 unlösliche Anoden
 Raumtemperatur

Das Beschichtungsergebnis ist an Hand von Querschlif-
 fen durch den Wafer 1 in Fig. 1 gezeigt, der mit Kupfer 3 ge- 15
 füllte Vertiefungen 2 mit unterschiedlichen Breiten D vor
 Durchführung eines CMP-Verfahrens aufweist. Auch die
 Oberflächen der erhabenen Stellen am Wafer 1 sind mit der
 Kupferschicht 3 überzogen. Die Kupferschichtdicke d über 20
 den Vertiefungen 2 ist überraschenderweise größer als über
 den erhabenen Stellen auf dem Wafer 1. Dadurch ist es nicht
 sehr aufwendig, eine ebene Oberfläche des Wafers 1 mit
 dem CMP-Verfahren zu erreichen.

Patentansprüche 25

1. Verfahren zum galvanischen Bilden von Leiter-
 strukturen aus hochreinem Kupfer auf mit Vertiefungen
 versehenen Halbleitersubstratoberflächen bei der Her- 30
 stellung von integrierten Schaltungen, insbesondere in
 Vertiefungen mit hohem Aspektverhältnis, mit folgen-
 den Verfahrensschritten:

a. Beschichten der mit den Vertiefungen versehe- 35
 nen Halbleitersubstratoberflächen mit einer ganz-
 flächigen Grundmetallschicht, um eine ausrei-
 chende Leitfähigkeit für die galvanische Abschei-
 dung zu erzielen;

b. ganzflächiges Abscheiden von Kupferschich- 40
 ten mit gleichmäßiger Schichtdicke auf der
 Grundmetallschicht mit einem galvanischen Me-
 tallabscheidungsverfahren durch In-Kontakt-Bringen
 der Halbleitersubstrate mit einem Kupferabschei-
 debad,

i. wobei das Kupferabscheidebad minde- 45
 stens eine Kupferionenquelle, mindestens
 eine Additivverbindung zur Steuerung der
 physikalisch-mechanischen Eigenschaften
 der Kupferschichten sowie Fe(II)-Verbin-
 dungen und/oder Fe(III)-Verbindungen ent-
 hält und 50

ii. wobei zwischen den Halbleitersubstraten
 und dimensionsstabilen, in dem Bad unlösli-
 chen und mit diesem in Kontakt gebrachten
 Gegenelektroden eine elektrische Spannung
 angelegt wird, so daß zwischen den Halblei- 55
 tersubstraten und den Gegenelektroden ein
 elektrischer Strom fließt;

c. Strukturieren der Kupferschicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich- 60
 net, daß der Strom mit einer zeitlichen Abfolge von
 uni- oder bipolaren Pulsen verändert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeich-
 net, daß der Strom mit einer zeitlichen Abfolge von bi-
 polaren Pulsen, bestehend aus einer Folge von 20 Mil-
 lisekunden bis 100 Millisekunden dauernden kathodi- 65
 schen und 0,3 Millisekunden bis 10 Millisekunden
 dauernden anodischen Pulsen, verändert wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, da-

durch gekennzeichnet, daß im Falle bipolarer Pulse der
 Betrag des Peakstroms der anodischen Pulse auf min-
 destens denselben Wert eingestellt wird wie der Betrag
 des Peakstroms der kathodischen Pulse.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, da-
 durch gekennzeichnet, daß im Falle bipolarer Pulse der
 Betrag des Peakstroms der anodischen Pulse zwei- bis
 dreimal so hoch eingestellt wird wie der Betrag des Pe-
 akstroms der kathodischen Pulse.

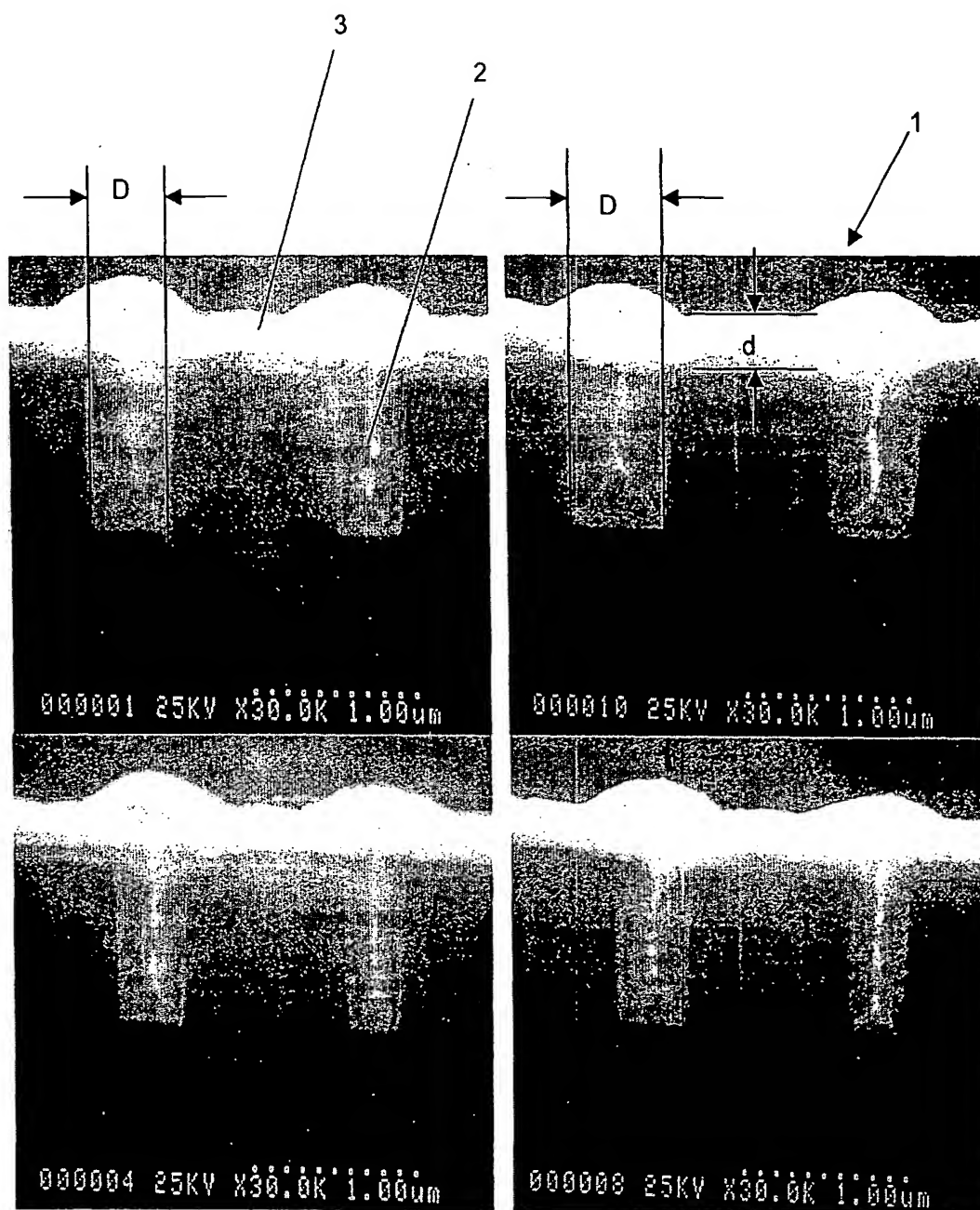
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Additiv-
 verbindung verwendet wird, ausgewählt aus der
 Gruppe, bestehend aus polymeren Sauerstoff enthal-
 tenden Verbindungen, organischen Schwefelverbin-
 dungen, Thioharnstoffverbindungen und polymeren
 Phenazoniumverbindungen.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, daß mit Edelmetallen oder
 Oxiden der Edelmetalle beschichtete inerte Metalle als
 dimensionsstabile, unlösliche Gegenelektroden einge-
 setzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeich-
 net, daß mit Iridiumoxid beschichtetes und mittels fei-
 ner Partikel bestrahltes Titan-Streckmetall als Gegen-
 elektrode eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der
 Verbindungen der Kupferionenquelle im Kupferab-
 scheidebad zeitlich konstant gehalten wird, indem
 Kupferteile oder Kupfer enthaltende Formkörper mit
 dem Kupferabscheidebad in Kontakt gebracht und
 Kupfer durch Reaktion mit im Bad enthaltenen Fe(III)-
 Verbindungen und/oder Fe(III)-ionen aufgelöst wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



2.5 Adm^{-2}

4.0 Adm^{-2}

Fig.1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)